

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/038703 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G11B 5/73, 5/733, C08J 5/18, C08L 67/00, B32B 27/36, B29C 55/12, 55/14, 55/16

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013568

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-309392  
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人デュポンフィルム株式会社 (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LIMITED) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区 内幸町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 家康 (KOBAYASHI, Iyasu) [JP/JP]; 〒503-0123 岐阜県安八郡 安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内 Gifu (JP). 室 伸次 (MURO, Shinji) [JP/JP]; 〒503-0123 岐阜県 安八郡 安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内 Gifu (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIAXIALY ORIENTED POLYESTER FILM AND FLEXIBLE DISK

(54) 発明の名称: 二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスク

(57) Abstract: A biaxially oriented polyester film formed from a polyester film containing inert particles, characterized in that (A) it exhibits a minimum value of 5 GPa or more and a difference between a maximum value and a minimum value of 1 GPa or less with respect to Young's modulus in the plane direction, (B) it exhibits a maximum value of 0.6 % or less and a difference between a maximum value and a minimum value of 0.3 % or less with respect to the heat shrinkage rate, (C) it has an average surface roughness (Ra) of 2 to 10 nm in the central lines of both the surfaces, and (D) said inert particles being present therein exhibits a coagulation percentage of 30 % or less. The film has a flat surface, is reduced in the number of coarse and large projections due to the coagulation of particles, has high strength, and exhibits a low heat shrinkage rate, and thus, when used as a base film for a flexible disk, in particular, a high density magnetic disk, is reduced in errors (D/O) and is excellent in the contact with a head and in dimensional stability.

(57) 要約: (A)面方向におけるヤング率の最小値が5GPa以上でかつ最大値と最小値の差が1GPa以下であり、(B)30分間、105℃で加熱処理したときの熱収縮率の最大値が0.6%以下でかつ最大値と最小値の差が0.3%以下であり、(C)フィルムの両表面の中心線平均表面粗さ(Ra)が2~10nmの範囲であり、そして(D)フィルム中において該不活性粒子の凝集率が30%以下である、不活性粒子を含有するポリエステルからなる二軸配向ポリエステルフィルム。このフィルムは表面が平坦で、かつ粒子の凝集による粗大突起が少なく、高強度でかつ熱収縮率が小さく、フレキシブルディスク、特に高密度磁気ディスク用ベースフィルムとして、エラー(D/O)が少なく、ヘッド当たりや寸法安定性に優れている。

WO 2004/038703 A1

## 明 細 書

## 二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスク

## 5 技術分野

- 本発明は二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクに関する。さらに詳しくはドロップアウト（D/O）等のエラーや、加工時、加工後の寸法変化が少なく、電磁変換特性に優れたフロッピーディスク等のフレキシブルディスク、特に高密度磁気ディスクに有用な二軸配向ポリエステルフィルムおよびそれをベースフィルムとするフレキシブルディスクに関する。

## 従来の技術

- 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムに代表される二軸配向ポリエステルフィルムは、その優れた物理的、化学的特性のゆえに特に磁気記録媒体のベースフィルムとして広く用いられている。
- 15 一方、パーソナルコンピューター等の普及とともに記憶装置としてのフレキシブルディスクドライブ装置およびフレキシブルディスクは広く普及し、また近年、画像データなどデータ容量の増大に伴い、フレキシブルディスクの大容量化、高密度化が求められている。

- これに伴い、使用されるベースフィルムも、表面性がより平坦で、フィルムに
- 20 添加する粒子サイズもより小さく、また添加量もより少なくすることが求められている。この問題を解決するため、特開2000-289105号公報には、ポリエステルに配合する粒子サイズを小さくすることにより、表面粗さを特定の範囲とするポリエステルフィルムが提案されている。

- しかし、粒子サイズを小さくすることに伴い、粒子の凝集が起りやすくなり、
- 25 これが凝集突起を形成し、エラー（D/O）の原因となるようになった。またヘッド当たりの、すなわち磁気ヘッドのテープ磁性面へのコンタクト関係からより高強度のものが要求されるとともに、寸法安定性の観点から、より熱収縮率の小さいものが要求されている。

## 発明の開示

- 本発明の目的は、表面が平坦で、かつ不活性粒子の凝集による粗大突起が少なく、高密度でかつ熱収縮率が小さく、フレキシブルディスク、特に高密度磁気ディスク用ベースフィルムとして、エラー（D/O）が少なく、ヘッド当り、また
- 5 寸法安定性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムをベースフィルムとし、上記の如き優れた性能を示すフレキシブルディスクを提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

- 10 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、不活性粒子を含有するポリエステルからなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、
- (A) 面方向におけるヤング率の最小値が5 GPa以上でかつ最大値と最小値の差が1 GPa以下であり、
- (B) 30分間、105℃で加熱処理したときの熱収縮率の最大値が0.6%以下でかつ最大値と最小値の差が0.3%以下であり、
- 15 (C) フィルムの両表面の中心線平均表面粗さ（Ra）が2～10 nmの範囲であり、そして
- (D) フィルム中において該不活性粒子の凝集率が30%以下であることを特徴とするフレキシブルディスク用二軸配向ポリエステルフィルムによって達成される。
- 20

- 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、本発明の上記二軸配向ポリエステルフィルムならびに平均粒径10～200 nmのコロイド粒子およびスルホン酸塩基を有する水分散性ポリエステル樹脂からなる接着性層からなり、そして接着性層が上記フィルムの両表面上に積層されているフレキシブルディスク用積層二軸配向ポリエステルフィルムによって達成される。
- 25

さらに、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、本発明の上記二軸配向ポリエステルフィルムまたは上記積層二軸配向ポリエステルフィルムと、その両表面に積層された磁性層からなるフレキシブルディスクによって達

成される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明における凝集率を算出する例を示した説明図である。

#### 発明の好ましい実施の形態

- 5      以下、本発明を詳細に説明する。

#### ポリエステル

本発明におけるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分のエステル単位から主としてなるフィルム形成性の線状ポリエステルである。

- 10      本発明におけるポリエステルを構成する主たる酸成分はテレフタル酸もしくはナフタレン-2, 6-ジカルボン酸であることが好ましく、グリコール成分はエチレングリコールであることが好ましい。

- 15      本発明におけるポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2, 6-ナフタレートおよびこれらのポリエステルの性質を本質的に失わないポリエステルやポリエステル組成物を包含する。例えばポリエチレンテレフタレートホモポリマー、エチレンテレフタレート単位が50重量%以上、さらには70重量%以上である共重合体や他種ポリマーとの混合体、また、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートホモポリマー、エチレン-2, 6-ナフタレート単位が50重量%以上、さらには70重量%以上である共重合体や他種ポリマーとの混合体を包含する。これらの中、特にエチレン-2, 6-ナフタレート系  
20      ポリエステルが好ましい。

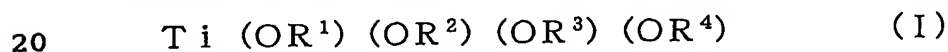
- 25      この共重合成分としては、例えばテレフタル酸（主成分がナフタレン-2, 6-ジカルボン酸の場合）、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸（主成分がテレフタル酸の場合）、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；コハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；p-オ

キシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸；ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のグリコールを挙げることができる。

- 5      また、本発明におけるポリエステルは、例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコール等の単官能性化合物によって末端の水酸基および／またはカルボキシル基の一部または全部を封鎖したものであってもよく、或いはグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸等のような3官能以上の多官能性化合物成分を極少量（実質的に線状のポリマーが得られる範囲）共重合したものであってもよい。

- 10      本発明において、ポリエステルの重合に用いられる触媒は、チタン化合物であることが好ましい。このチタン化合物としては、触媒起因の異物低減および透明性向上の点で、ポリエステルに可溶なチタン化合物（ポリエステル可溶チタン化合物）を使用することが好ましい。チタン化合物としては、ポリエステルの重縮合触媒として一般的なチタン化合物を用いることができる。

15      本発明において特に好ましく用いられるチタン化合物は、例えば下記式（I）で表わされる化合物、もしくは下記式（I）で表わされる化合物と下記式（II）で表わされる芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させた生成物あるいは酢酸チタン等である。



ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を示す。



ここで $n$ は2～4の整数である。

25

上記式（I）で表わされるチタン化合物としては、例えばテトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタンなどが好ましく用いられる。また、上記式

(II) で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、例えばフタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物が好ましく用いられる。上記チタン化合物と芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応は、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸またはその無水物の一部とを溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0～200℃の温度で30分以上反応させることにより行うことができる。

本発明におけるポリエステルにはポリエステルにポリエステル可溶チタン化合物がチタン金属元素として2～10ミリモル%含有されることが好ましい。特に好ましくは3～10ミリモル%の範囲である。ポリエステル中のチタン金属元素が2ミリモル%未満ではポリエステルの生産性が低下し、目標の分子量のポリエステルが得られないことがある。また、チタン金属元素が10ミリモル%を超える場合は熱安定性が逆に低下し、フィルム製造時の分子量低下が大きくなり目的のポリエステルが得られ難い。尚、ここで言うポリエステル可溶チタン化合物は、エステル交換反応による第一段階反応をする場合は、エステル交換反応触媒として使用されたチタン化合物と重縮合反応触媒として使用されたチタン化合物の合計を示す。

本発明におけるポリエステルは、チタン化合物を触媒とし、かつリン化合物を安定剤として製造され、そして下記式(1)

$$0.5 \leq P/Ti \leq 10 \quad (1)$$

ここでPはホスホネート化合物のリン元素としてのモル数を、ポリエステルの全繰返し単位のモル数で割った値(ミリモル%)であり、Tiはチタン化合物のチタン元素としてのモル数をポリエステルの全繰返し単位のモル数で割った値(ミリモル%)である、および下記式(2)

$$5 \leq Ti + P \leq 100 \quad (2)$$

ここで、PおよびTiの定義は上記式(1)に同じである、のいずれか一方あるいは両方を満足するのが好ましい。

さらに好ましくは、式(1)中の(P/Ti)は4～10の範囲にあり、そし

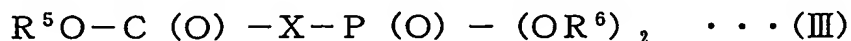
て式(2)中の $(T_i + P)$ は20~70の範囲にある。

( $P/T_i$ )が0.5未満の場合、色相が著しく黄味を帯び、また熱劣化性が悪くなり好ましくない。また、( $P/T_i$ )が10を超えるとポリエステル重合反応性が大幅に低下し、目的のポリエステルを得ることができ難い。本発明におけるポリエステルにおいて、( $P/T_i$ )の適正範囲は通常金属触媒よりも狭いことが特徴的であるが、適正範囲にある場合、本発明のごとく従来にない効果を得ることができる。一方、 $(T_i + P)$ が5に満たない場合は、静電印加法によるフィルム製膜プロセスにおける生産性が大きく低下し、またフィルム厚みの均一性も低下することに起因する成形加工性の低下や耐衝撃性の低下が生じ、満足な性能が得られなくなることがある。また、 $(T_i + P)$ が100を超える場合は、触媒に起因する異物が少量ではあるが発生し、ポリマーの透明性が低下してしまい、満足な性能が得られなくなることがある。

本発明におけるポリエステルは、チタン金属元素以外の触媒起因の金属元素を実質的に含まないことが好ましい。このことは、重縮合触媒としてチタン化合物以外の触媒起因の金属化合物を使用せず、従って得られるポリエステルが、上記チタン以外の触媒起因の金属化合物に由来する金属元素を含まないことを意味する。

このような観点から、ポリエステル中のチタン化合物以外の触媒起因の金属化合物に由来する金属元素の量は、ポリエステルの全繰返し単位の数に基づいて、高々2ミリモル%であり、好ましくは高々1ミリモル%、更に好ましくは高々0.5ミリモル%、特に好ましくは0ミリモル%である。

本発明において、用いられるリン化合物としては、例えばリン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスホネート化合物およびそれらの誘導体等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、また二種以上併用してもよい。これらのリン化合物中、特に下記式(III)で表されるホスホネート化合物が好ましい。



ここで $R^5$ および $R^6$ は、同一もしくは異なり炭素原子数1~4のアルキル基を示し、Xは、 $-CH_2-$ または $-CH(C_6H_5)-$ を示す。

ホスホネート化合物の具体例としては、以下のホスホン酸のジメチルー、ジエチルー、ジプロピルーおよびジブチルーエステルを挙げることができる。

- ホスホン酸化合物としては、例えば、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシホスホノーフェニル酢酸、カルボエトキシホスホノーフェニル酢酸、カルボプロポキシホスホノーフェニル酢酸、カルボブトキシホスホノーフェニル酢酸を挙げることができる。

- 上記のホスホネート化合物の好ましい理由は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較し、チタン化合物との反応が比較的緩やかに進行するため、チタン化合物の触媒活性が重縮合反応中において長時間持続し、結果としてポリエステルへの添加量が少なくできることである。また、本発明のように触媒に対し多量安定剤を添加する場合でも、ポリエステルの熱安定性を損ないにくい特性を有しているためでもある。

- これら、リン化合物の添加時期は、エステル交換反応またはエステル化反応が実質的に終了した後であればいつでもよく、例えば、重縮合反応を開始する以前の大気圧下でも、重縮合反応を開始した後の減圧下でも、重縮合反応の末期でもまた、重縮合反応の終了後、すなわちポリマーを得た後に添加してもよい。

- 一般的にエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルの原料として、テレフタル酸に代表される芳香族ジカルボン酸を用いる製造方法とジメチルテレフタレートに代表される芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体を原料として用いる二つの方法が知られている。本発明におけるポリエステルの製造方法としては、好ましくは原料物質としてジメチルテレフタレートが全ジカルボン酸成分の80mol%以上である、エステル交換反応を経由する製造方法である。ジメチルテレフタレートを原料物質に使用する製造方法は、テレフタル酸を原料とする製造方法に比較し、重縮合反応中に安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

また、ジメチルテレフタレートを原料物質とする製造方法では、チタン化合物の添加量を低減できる、チタン化合物の一部および／または全量をエステル交換



反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒の二つ触媒を兼用させる製造方法が好ましく、更にエステル交換反応も0.05～0.20 MPaの加圧下にて実施する方法がより好ましい。

- 5 エステル交換反応時の圧力が、0.05 MPa未満では、チタン化合物の触媒作用による反応の促進が充分ではなく、一方0.20 MPaを超えると、副生成物として発生するジエチレングリコールのポリマー中の含有量が著しく増加し、ポリマーの熱安定性等の特性が劣ってしまう。

- 10 本発明におけるポリエステルの $\alpha$ -クロロフェノール中35℃で測定した固有粘度は0.40～0.90の範囲にあり、さらには0.50～0.85の範囲にあるのが望ましい。上記範囲より小さい固有粘度であると、安定した製膜が出来ず、逆に上記範囲より大きい固有粘度であると熔融ポリマーを押出し難くなる。

#### 二軸配向ポリエステルフィルム

- 15 本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム中に含有する不活性粒子の凝集率が30%以下であることが必要である。この凝集率は、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下である。フィルム中に含有する不活性粒子の凝集率が30%より多いと、凝集突起によるエラー(D/O)、またフィルムおよびフレキシブルディスク製造工程で、凝集突起が起点となり、フィルムが割れ、削れ粉によるエラー(D/O)が多くなり、高密度化に対応できない。

- 20 フィルム中に含有する不活性粒子の凝集率が30%以下とするには、例えば、不活性粒子として平均粒径0.01～0.5  $\mu\text{m}$ のものをを用い、フィルムを構成するポリエステル中に可溶なチタン化合物をチタン金属元素として2～10ミリモル%含有し、更にポリエステルに含有されるチタン化合物以外の触媒起因の金属元素を実質的に含まない熱可塑性ポリエステルを用いることにより達成できる。

- 25 フィルム中に含有する不活性粒子の凝集率は、フィルム表面をプラズマエッチングし、走査型顕微鏡にて、倍率3万倍にて観察し、不活性粒子の凝集率を後述の方法により求める。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、さらに、フィルム両面の長手方向における中心線平均表面粗さ(Ra)が2～10 nm、好ましくは3～10 nm

である。この表面粗さ（R a）が2 nm未満ではフィルム製造時に極端に傷が発生しやすく、一方10 nmを超えると、記録出力が低下するため好ましくない。なお、中心線平均表面粗さ（R a）について、易接着層がフィルム表面に積層されている場合は易接着層表面を測定した値を意味する。

- 5      本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、面方向におけるヤング率の最小値が5 GPa以上であり、ヤング率の最大値と最小値の差が1 GPa以下であることが必要である。

上記のヤング率は、好ましくは6 GPa以上である。このヤング率が5 GPaよりも低いと、フレキシブルディスクとしての腰が弱くなり、出力が低下し、エラーの原因となる。またヤング率の最大値と最小値の差は、好ましくは0.7 GPa以下、さらに好ましくは0.5 GPa以下である。最大値と最小値が、1 GPaよりも大きいと、フレキシブルディスクとしての円周方向のヘッド当たり、すなわち磁気ヘッドのテープ磁性面へのコンタクトが変わるため、出力変動を起こし、エラーの原因となる。

- 15      本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、更に、105℃における熱収縮率が0.6%以下であることが必要であり、好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.2%以下である。

この熱収縮率が0.6%より大きいと、磁性層を塗布した後のフレキシブルディスクの熱収縮率も大きくなり、平面性の悪化、またトラックズレが発生し、出力変動、また出力低下が発生し、エラー（D/O）等のトラブルが生じる。

- 20      また、上記熱収縮率の最大値と最小値の差が0.3%以下であることが必要であり、好ましくは0.2%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。この熱収縮率の最大値と最小値の差が0.3%より大きいと、トラックズレ等のトラブルが生じる。

- 25      本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、フレキシブルディスク用、特に高密度磁気記録フレキシブルディスク用として用いるので、フィルムの厚みは20～80 μm、さらには25～70 μm、特に25～60 μmであることが好ましい。これらはフィルムの厚さが20 μm未満ではディスクとしての剛性度が極端

に低く、特に高密度記録方式の要請を充たすことが難しく、一方80  $\mu\text{m}$ を超えると磁気ヘッドによる記録再生においてフィルムの柔軟性が不足するため好ましくない。

#### 不活性粒子

- 5 本発明においては、二軸配向ポリエステルフィルムの前記表面粗さを満足させるために、該フィルム中に不活性粒子を含有させる。不活性粒子の平均粒径は好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ ~0.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05~0.45  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.1~0.4  $\mu\text{m}$ である。またその添加量は好ましくは0.1~0.5重量%の範囲、より好ましくは0.1~0.3重量%の範囲である。
- 10 かかる不活性粒子としては外部添加粒子が好ましい。外部添加粒子としては例えば炭酸カルシウム、コロイダルシリカ、凝集シリカ、アルミナ、有機粒子などの単分散粒子あるいは凝集粒子を挙げることができる。粗大な突起を減少させる等の観点から、単分散粒子、特に球状シリカ粒子、架橋有機粒子が主たる不活性粒子として含有される場合が好ましい。
- 15 架橋有機粒子としては、架橋ポリスチレン粒子、架橋シリコーン樹脂粒子などが例示できる。
- また、粒径の異なる不活性粒子を組み合わせることもできる。この場合、粒径の異なる不活性粒子は互いに同種あるいは異種の粒子からなることができる。同種の不活性粒子の組み合わせとは、例えばシリカ粒子とシリカ粒子の組み合わせであり、
- 20 異種の不活性粒子の組み合わせとは、例えばコロイダルシリカと炭酸カルシウムの組み合わせあるいは有機粒子とアルミナの組み合わせなどである。2種類の不活性粒子を用いる場合は、含有される不活性粒子の平均粒径は小さい方の不活性粒子
- (A)が好ましくは0.01~0.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ ~0.4  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ ~0.3  $\mu\text{m}$ である。この平均粒径が0.0
- 25 1  $\mu\text{m}$ 未満では表面の易滑性が十分ではなく、一方0.5  $\mu\text{m}$ 超では記録出力が低下するため好ましくない。含有量は所定の表面粗さを得るために好ましくは0.1~0.5重量%の範囲、より好ましくは0.1~0.4重量%の範囲、特に好ましくは0.1~0.3重量%の範囲である。

また、大きい方の不活性粒子（B）は好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.2\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ である。この平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満では表面の易滑性が不十分であり、一方 $1.0\mu\text{m}$ 超では記録出力が低下するため好ましくない。含有量は所定の摩擦係  
5 数を得るため、好ましくは $0.001\sim 0.1$ 重量%、より好ましくは $0.005\sim 0.05$ 重量%、特に好ましくは $0.005\sim 0.03$ 重量%である。

また、不活性粒子（A）および（B）は球状シリカ粒子あるいは架橋有機粒子であることが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、好ましくは、フィルムのいずれの  
10 表面の中心線平均表面粗さ（Ra）も $2\sim 7\text{nm}$ であり、そしてフィルムのいずれの表面にも長さ $2\text{mm}$ 以上の傷を $20$ 個/ $\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $10$ 個/ $\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは $5$ 個/ $\text{m}^2$ 以下でしか有さない。

ここで長さ $2\text{mm}$ 以上の傷は、ポリエステルフィルムを延伸する工程において、金属ロールあるいはゴムロールに接することで発生するものである。傷の個数は、  
15 カドニカライトで、ポリエステルフィルム表面に光を当て、目視あるいは光学顕微鏡を用いて $20$ 倍以下の低倍率でフィルム表面の傷の長さおよび数を測定することによって求める。

また、さらに好ましくは、いずれの表面も長さ $0.3\sim 1.0\text{mm}$ の傷の発生率が $10\%$ 以下、さらに好ましくは $5\%$ 以下である。

20 ここで長さ $0.3\sim 1.0\text{mm}$ の傷を発生させる原因は、オリゴマーが冷却ドラムに付着し、さらに縦延伸ロールに付着することによる。

かかる傷の発生率は下記式より求められる。

表面傷の発生率（%）＝（傷が見つかった碁盤目の数／観察した視野の碁盤目の数） $\times 100$

25 ここで、観察した視野の碁盤目の数とは、二軸配向ポリエステルフィルム $3\text{m}^2$ を、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の碁盤目の線を引いた反射率の低い黒い測定台に広げた時の碁盤目の数である。また、傷が見つかった碁盤目の数とは、上述のフィルム表面に、斜め上部からハロゲンランプ等で照明をあてて傷を検出し、かかる傷

を50倍の透過光学顕微鏡で観察して、幅10 $\mu$ m以上、長さ0.3~1.0mmの傷が確認された基盤目の数を指す。

長さ2mm以下の傷が20個/m<sup>2</sup>を超えると、エラー(D/O)が多くなりがちであり、フレキシブルディスクの高密度化に対応し難くなる。

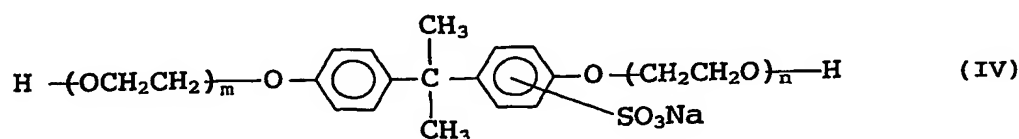
## 5 接着性層

本発明の上記二軸配向ポリエステルフィルムはそのフィルムの両面上に接着性層を有することができる。接着性層は、平均粒径10~200nmのコロイド粒子およびスルホン酸塩の基を有する水分散性ポリエステル樹脂からなる。この接着性層は、その上に設けられる磁性層との接着性を向上させるための層であるが、コロイド粒子を表面に保持していることから易滑性をも有する。

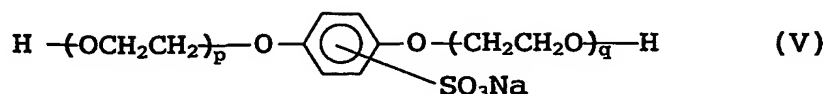
前記水分散性ポリエステルの分子内に含有されるスルホン酸塩基は、式-SO<sub>3</sub>M（ここで、Mは、-SO<sub>3</sub>と同当量の金属原子、アンモニウム基または第4級アミンである。）で表される基が好ましい。その割合は、全ジカルボン酸成分当り、好ましくは5~18モル%、より好ましくは8~18モル%、特に好ましくは9~12モル%である。この割合が5モル%未満では、ポリエステルの水分散性や塗工性が悪くなり易く、一方18モル%を超えると、接着性や耐ブロッキング性が低下し易くなる。

ポリマー分子内にスルホン酸塩基を導入するには、スルホン酸塩基を有する二官能性化合物、例えば5-Naスルホイソフタル酸、5-アンモニウムスルホイソフタル酸、4-Naスルホイソフタル酸、4-メチルアンモニウムイソフタル酸、2-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸、4-Kスルホイソフタル酸、2-Kスルホテレフタル酸などのスルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分、あるいは下記式(IV)および(V)のそれぞれで示されるスルホン酸塩基を有するジヒドロキシ化合物などを用いることが好ましい。

25



(ここで、mおよびnは1～2の数であり、そしてm+nは2～4である。)  
あるいは



5 (ここで、pおよびqは1～2の数であり、そしてp+qは2～4である。)

これらの中、スルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分が好ましく、またこれらは2種以上用いることができる。

前記水分散性ポリエステルを構成する酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸などを例示することができる。これらの成分は2種以上を用いることができる。

さらに、これら成分とともに、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのとき不飽和多塩基酸やp-ヒドロキシ安息香酸、p-(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸などのときヒドロキシカルボン酸を小割合用いることができる。不飽和多塩基酸成分やヒドロキシカルボン酸成分の割合は、好ましくは高々10モル%、より好ましくは5モル%以下である。これら酸成分の割合が10モル%を超えると、ポリエステル樹脂の耐削れ性や耐ブロッキング性が低下する。

また、前記水分散性ポリエステルを構成するジヒドロキシ化合物成分としては、  
20 例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、キシリレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、  
25 ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物などを例示することができる。これら成分は2種以上を用いることができる。

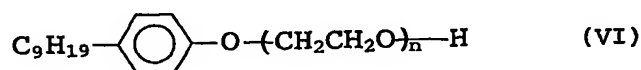
前記水分散性ポリエステルの二次転移点(DSC法)は、好ましくは50～85℃、より好ましくは60～80℃、さらに好ましくは65～75℃である。こ

の二次転移点が50℃未満では、耐削れ性や耐ブロッキング性が低下し易く、一方85℃を超えると、接着性や塗工性が低下し易くなる。

前記水分散性ポリエステルは、ポリエステルの製造法として知られているいずれの方法でも製造することができる。その際、ジカルボン酸成分およびジヒドロキシ化合物成分の種類、割合は、上述したポリマー特性から勘案して適宜選択することができる。また、ポリエステルの数平均分子量は自由に選び得るが、5,000~28,000が好ましい。数平均分子量が5,000未満であると所望のポリマー特性が得られ難く、耐削れ性や耐ブロッキング性が低下しがちである。一方28,000を超えると均一な塗液を形成させることが困難となり、接着性や塗工性が低下し易くなる。

接着性層は、上記水分散性ポリエステルの他に樹脂成分として、HLB値が11~20のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルまたはポリオキシアルキレンアルキルエーテルからなる界面活性剤をさらに含有することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、下記式(VI)で示されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルを挙げることができる。



この化合物は、 $n=8.5$ のときHLB値12.6、また $n=30$ のときHLB値17.1である。

前記界面活性剤のHLB値が20を超えると、親水性が強すぎて、塗液の塗工性が低下し易く、一方11未満では、界面の特性が弱く、塗液の安定性が低下して同じく塗工性が低下する。

前記界面活性剤は、水分散性ポリエステル100重量部に対して、1~100重量部含まれることが好ましい。

上記界面活性剤の使用量は、水分散性ポリエステル100重量部に対して、1重量部未満では界面の特性がやや弱く、塗液の安定性が低下しがちであり、一方、100重量部を超えると、塗液中のポリエステルの含有率が低下して接着性が低

下し易くなる。

- 前記界面活性剤の使用に際しては、HLB値が11～20の範囲にある異なったHLB値の界面活性剤を組合せることができる。かかる組合せとしては、HLB値が11～13の界面活性剤とHLB値が13を超え20以下の界面活性剤との組合せを好ましい組合せとして挙げることができる。

- 上記組合せには、水分散性ポリエステル樹脂100重量部に対して、HLB値が11～13の界面活性剤0.5～50重量部とHLB値が13～20の界面活性剤0.5～99.5重量部を含有させることが特に好ましい。このHLB値範囲13～20の界面活性剤のHLB値としては、13～19が好ましく、17～18がさらに好ましい。

かかる組合せにより、使用する界面活性剤の親水性と親油性のバランスが好適に設定されるので、塗工性に優れ、かつ耐ブロッキング性と接着性を兼ね備えた特性が得られる。

- さらに、上記接着性層は平均粒径10～200nmのコロイド粒子を含有する。
- 前記コロイド粒子の平均粒径は、好ましくは10～100nm、さらに好ましくは10～60nmである。平均粒径が10nm未満では、粒子が小さすぎて、耐ブロッキング性や磁性層の耐削れ性に対する効果が十分に発揮され難く、一方平均粒径が200nmを超えると、粒子が削れ落ち易くなり、ベースの耐削れ性が悪くなり易い。

- さらに、このコロイド粒子は、下記式(3)で表される体積形状係数(f)が0.4～ $\pi/6$ の範囲内にあることが好ましい。

$$f = V/D^3 \quad \dots (3)$$

(式中、f＝体積形状係数、V＝粒子の平均体積( $\mu\text{m}^3$ )、D＝粒子の平均最大径( $\mu\text{m}$ )である。)

- 体積形状係数(f)が、0.4未満では、耐ブロッキング性や磁性層の耐削れ性に対する効果が十分に発揮され難い。

前記コロイド粒子の配合量は、前記水分散性ポリエステル100重量部に対して、好ましくは5～150重量部、より好ましくは10～100重量部、さらに



好ましくは20～80重量部である。この配合量が5重量部未満では、耐ブロッキング性に対する効果が十分発揮されず、一方150重量部を超えると、粒子が凝縮し易くなり、ベースの耐削れ性が悪くなり易い。

また、接着性層の塗布厚み (nm) は、コロイド粒子の平均粒径 (nm) と次式 (4) の関係にあることが好ましい。

$$0.2 \leq (\text{接着性層の厚み} / \text{コロイド粒子の平均粒径}) \leq 3.0 \quad \dots (4)$$

さらに好ましくは次式 (5) の関係、特に好ましくは次式 (6) の関係にあることが望ましい。

$$0.4 \leq (\text{接着性層の厚み} / \text{コロイド粒子の平均粒径}) \leq 2.0 \quad \dots (5)$$

$$0.5 \leq (\text{接着性層の厚み} / \text{コロイド粒子の平均粒径}) \leq 1.5 \quad \dots (6)$$

ここで、(接着性層の厚み/コロイド粒子の平均粒径) の値が、0.2未満では粒子が削れ落ち易く、ベースの耐削れ性が悪くなりがちであり、一方3.0を超えると耐ブロッキング性や磁性層の耐削れ性に対する効果が十分に発揮でき難くなる。

また、コロイド粒子としては、球状シリカ粒子、あるいは、架橋有機粒子であることが好ましい。

球状シリカ粒子は前記したとおりであるが、架橋有機粒子は、窒素ガス雰囲気下で5%加熱減量温度が310℃以上、さらには330℃以上、特に350℃以上のポリマーからなる粒子が好ましい。かかる粒子の例としては架橋シリコーン樹脂粒子、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子、テフロン粒子、ポリイミド粒子等を挙げることができる。なかでも架橋シリコーン樹脂粒子あるいは架橋アクリル樹脂粒子が好ましく、バインダーとの接着性からコアシェル型の粒子が好ましい。

接着性層は、水分散性ポリエステル100重量部、HLB値が11～20の界面活性剤1～100重量部および平均粒径10～200nmのコロイド粒子5～150重量部からなるのが好ましい。

また、接着性層を形成させるための塗液、好ましくは水性塗液には必要に応じて、他の樹脂、帯電防止剤、滑剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、

界面活性剤、易接着剤の耐熱性、耐ブロッキング性を向上させるためにメラミン、エポキシ、アジリジン化合物等の架橋剤等を添加し得る。水性塗液には少量の有機溶剤が含まれていてもよい。

- 塗液の固形分濃度は任意に決められるが、好ましくは1～15重量%、より好ましくは1～12重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。

ウェット (W e t) の塗布量は、走行するフィルム (一軸フィルム) 1m<sup>2</sup>当たり0.5～20gが好ましく、さらには1～10gが好ましく、またドライ (D r y) 後の塗布厚みは5～200nm、さらに10～100nmが好ましい。

- 塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法およびカーテンコート法などを単独または組合せて適用するとよい。

塗液の塗布は二軸配向ポリエステルフィルムに施してもよいが、縦一軸延伸ポリエステルフィルムに施すのが好ましい。

- 水性塗液を塗布した一軸延伸ポリエステルフィルムは、乾燥され、横延伸、所望により再縦延伸、次いで熱固定処理等の工程に導かれる。例えば、水性塗液を塗布した縦一軸延伸ポリエステルフィルムは、ステンターに導かれて横延伸、所望により再縦延伸、および熱固定される。この間塗布液は乾燥し、フィルム上に連続皮膜を形成する。乾燥は横延伸前あるいは横延伸時に行うとよい。

## 20 二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、逐次二軸延伸法に準じて製造されたものが好ましいが、同時二軸延伸法によって製造されたものや、簡易な試験装置で製造されたものであってよい。

- 例えば、十分に乾燥されたポリエステル樹脂を融点～(融点+70)℃の温度で溶融押出し、平均目開き20μm以下の高精度フィルターにてろ過し、キャスティングドラム上で急冷して未延伸フィルムとし、次いで該未延伸フィルムを逐次又は同時二軸延伸し、熱固定する方法で製造することができる。

本発明において、二軸配向ポリエステルフィルムにおける粗大突起の原因物と

しては、フィルム中の不活性粒子の凝集や、ゴミとして混入したものであることが多いので、熔融製膜時のポリマーろ過を強化し、フィルターの目開きが $2.0\mu\text{m}$ 以下のフィルターを使用するのが好ましい。

二軸延伸は逐次二軸延伸が好ましく、その際未延伸フィルムを縦方向に $70\sim 170^{\circ}\text{C}$ で2.3～5.8倍延伸する。この時、フィルム表裏における屈折率のフィルム差が0.002以下になるように、延伸時のフィルム表面温度の表裏差が $20^{\circ}\text{C}$ 以下になる様に延伸温度を調整、または延伸前に補助加熱を実施するのが好ましい。

次いで、ステンターにて横方向に $70\sim 170^{\circ}\text{C}$ で2.3～5.8倍延伸し、その後 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度で緊張下又は制限収縮下で熱固定するのが好ましい。熱固定時間は10～30秒が好ましい。また縦方向及び横方向の延伸条件は得られる二軸配向ポリエステルフィルムの物性が両方向にほぼ等しくなり面各方向のヤング率が $5\text{GPa}$ 以上で、最大値と最小値の差が $1\text{GPa}$ 以下になる様な条件を選択する。同時二軸延伸の場合、上記延伸温度、延伸倍率、熱固定温度等を適用することができる。

また、必要に応じて二軸延伸ポリエステルフィルムをさらに縦方向および／または横方向に再延伸する、いわゆる3段延伸法、4段延伸法も採用することができる。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムおよびその両面上に接着性層を有する積層ポリエステルフィルムはいずれもフレキシブルディスクのためのベースフィルムとして好適に使用される。

本発明によれば、本発明の積層ポリエステルフィルムおよびこの積層ポリエステルフィルムの表裏両接着性層の上に設けられた磁性層からなるフレキシブルディスク、好ましくは読み出しをMRヘッドで行うフレキシブルディスクが同様に提供される。

また前記フレキシブルディスクは、好ましくは直径が $2\sim 10\text{cm}$ の範囲にある。

ここで、磁性層およびその形成法としてはそれ自体公知の技術を用いることが

できる。

### 実施例

- 以下、実施例をあげて本発明をさらに説明する。なお、例中の「部」は重量部  
5 を意味する。また、本発明における種々の物性値および特性は以下の如く測定されたものであり、かつ定義される。

#### (1) 不活性粒子の平均粒径 (DP)

- 島津製作所製CP-50型セントリフュグル パーティクル サイズ アナライ  
10 ザー (Centrifugal Particle Size Analyzer) を用いて測定する。得られる遠心沈降曲線を基に算出した各粒径の粒径とその存在量との積算曲線から、50マスパーセントに相当する粒径を読み取り、この値を上記平均粒径とする (Book「粒度測定技術」日刊工業新聞社発行、1975年、頁242~247参照)。

#### (2) フィルムの全体の厚み

- 15 ゴミの入らないようにしてフィルムを10枚重ね、打点式電子マイクロメータにて厚みを測定し、1枚当たりのフィルム厚みを計算する。

#### (3) 熱収縮率

- 温度105℃に設定されたオープン中にあらかじめ正確な長さを測定した長さ  
約30cm四方のフィルムを無荷重で入れ、30分間保持処理した後取出し、室  
20 温に戻してからその寸法の変化を読み取る。長さの読み取り方向は、フィルムの長手方向の一方を0°方向とし、フィルム平面上で平面に向かって右廻りに方向を10°刻みに変えて定まる0°方向、20°方向、30°方向、40°方向、50°方向、60°方向、70°方向、80°方向、90°方向、100°方向、110°方向、120°方向、130°方向、140°方向、150°方向、160°  
25 方向および170°方向の各方向とする。これらの方向での熱収縮率のうち最大のものと最小のものを求めた。尚、熱処理前の長さ ( $L_0$ ) と熱処理による寸法変化量 ( $\Delta L$ ) より、次式 (7) で熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率} = (\Delta L / L_0) \times 100 [\%] \dots\dots (7)$$

#### (4) ヤング率

5 フィルムの長手方向の一方を0°方向とし、フィルム平面上で平面に向かって  
右廻りに方向を10°刻みに変えて定まる0°方向、20°方向、30°方向、  
40°方向、50°方向、60°方向、70°方向、80°方向、90°方向、  
100°方向、110°方向、120°方向、130°方向、140°方向、1  
50°方向、160°方向および170°方向の各方向について、幅10mmの  
フィルムをサンプリングした。このサンプルをチャック間長さ100mmとなる  
10 ように引張試験機にセットし、23℃、65%RHの条件下で引張速度200m  
m/分で引張試験を用いて測定する。これらの方向でのヤング率のうち最大のも  
のと最小のものを求めた。

#### (5) フィルムの表面粗さ（中心線平均表面粗さRa）

15 (株)小坂研究所製の触針式表面粗さ計を用いて、フィルムの長手方向におい  
てフィルム両面につき、触針荷重80mg、測定長4mm、カットオフ0.25  
mmの条件で測定する。なお、Raの定義は、例えば奈良治郎著「表面粗さの測  
定・評価法」（総合技術センター、1983）に示されているものである。

#### (6) 凝集率

20 フィルム表面をプラズマエッチングし、走査型顕微鏡にて、倍率3万倍にて観  
察し、不活性粒子の凝集率を次式（8）より求めた。

$$\text{凝集率} = (\text{凝集個数} / \text{全粒子数}) \times 100 [\%] \dots\dots (8)$$

25 式（8）で、全粒子数は粒子を1ケとして全てカウントした粒子個数、凝集個  
数は凝集粒子の固まりを1ケとしてカウントした固まり個数である。尚、粒子が  
完全についているものを凝集として定義した。図1にカウント例を示す。図1中、  
Cは凝集している粒子を示している。図1は全粒子数が13個、凝集個数（粒子  
が2個以上凝集した凝集粒子）が3個の場合の例であり、凝集率は23%である。

## (7) 巻取り性

スリット時の巻取り条件を最適化したのち、幅1,000mm×3,000mのサイズで、100ロールを速度100m/分でスリットし、スリット後のフィルム表面に、ブツ状、突起やシワのないロールを良品として、以下の基準にて巻

5 取り性を評価した。

- ◎ : 良品ロールの本数80本以上
- : 良品ロールの本数60～79本
- × : 良品ロールの本数59本以下

## (8) 粗大突起および付着物

10 測定する面を、中心線平均表面粗さRaが1.5nmで、10点平均高さRzが10nmである二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムと重ね合わせ、密着させてナトリウムD線(589nm)を光源として、測定面積は100cm<sup>2</sup>で、高突起による1リング以上の干渉縞の個数をカウントし、エラー(D/O)の評価をした。

- 15
- ◎ : 10ヶ/100cm<sup>2</sup> 未満
  - : 10ヶ/100cm<sup>2</sup> 以上、20ヶ/100cm<sup>2</sup> 未満
  - × : 20ヶ/100cm<sup>2</sup> 以上

## (9) 屈折率

ナトリウムD線(589nm)を光源として、アッペ式屈折計を用いて、中間  
20 液にイオウよう化メチレンを使用し、フィルム面内方向に10度ピッチでサンプリングし、表と裏面の屈折率測定する。(長手方向を0度として右回りに測定)

(10) ガラス転移点(T<sub>g</sub>)

サンプル約10mgを測定用のアルミニウム製パンに封入して示差熱量計(デュポン社製・V4. OB2000型DSC)に装着し、25℃から20℃/分の  
25 速度で300℃まで昇温させ、300℃で1分間保持した後取出し、直ちに氷の上に移して急冷する。このパンを再度示差熱量計に装着し、25℃から20℃/分の速度で昇温させてガラス転移温度(T<sub>g</sub>:℃)を測定する。

(11) 融点(T<sub>m</sub>)

- サンプル約10mgを測定用のアルミニウム製パンに封入して示差熱量計（デュポン社製・V4. OB2000型DSC）に装着し、25℃から20℃/分の速度で300℃まで昇温させ、300℃で1分間保持した後取出し、直ちに氷の上に移して急冷する。このパンを再度示差熱量計に装着し、25℃から20℃/分の速度で昇温させて融点（ $T_m$ ：℃）を測定する。

（12）固有粘度

ポリエステルの固有粘度（ $IV$ ： $dl/g$ ）は、25℃のo-クロロフェノール溶液で測定する。

（13）長さ2mm以上の表面傷

- 10 カドニカライトで、フィルム表面又は裏面から光を当て、目視あるいは光学顕微鏡で20倍以下の低倍率でフィルム表面を観察し、傷の長さ、個数を測定する。

（14）長さ0.3～1.0mmの傷の発生率

- 15 二軸配向ポリエステルフィルムを10cm×10cmの基盤目に線の引いた反射率の低い黒い測定台に傷がつかないように広げ、斜め上部から、ハロゲンランプ等で照明をあて、フィルム表面を3m<sup>2</sup>観察し、フィルムの傷を検出した箇所にマークをつける。マーク部を抽出し、50倍の透過光学顕微鏡で確認して、幅10μm以上、長さ0.3～1.0mmの傷の発生率を下式より求める。
- 表面傷の発生率（%）＝（傷が見つかった基盤目の数／観察した視野の基盤目の数）×100

- 20 ここで、観察した視野の基盤目の数とは、二軸配向ポリエステルフィルム3m<sup>2</sup>を、10cm×10cmの基盤目の線を引いた反射率の低い黒い測定台に広げた時の基盤目の数である。また、傷が見つかった基盤目の数とは、上述の観察方法によって、幅10μm以上、長さ0.3～1.0mmの傷が確認された基盤目の数を指す。

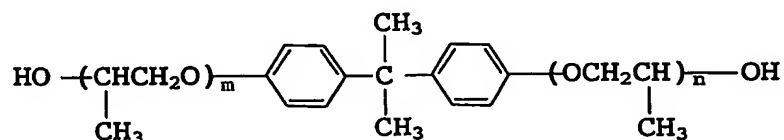
- 25 実施例1

＜共重合ポリエステル樹脂の製造＞

ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸ジメチル90部、イソフタル酸ジメチル6部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸4部、エチレングリコール70部及び下

記構造式で示されるビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物 30 部をエステル交換反応器に仕込み、これにテトラブトキシチタン 0.05 部を添加して窒素雰囲気下で温度を 230℃ にコントロールして加熱し、生成するメタノールを留去させてエステル交換反応を行った。

5



10

(但し、 $m+n=4$  (平均値))

次いで、この反応系に、イルガノックス 1010 (チバガイギー社製) を 0.6 部添加した後、温度を徐々に 255℃ まで上昇させ、系内を 1 mmHg の減圧にして重縮合反応を行い、固有粘度 0.64 の共重合ポリエステル樹脂を得た。

#### 15 <ポリエステル水分散体の調製>

この共重合ポリエステル樹脂 20 部をテトラヒドロフラン 80 部に溶解し、得られた溶液に 10,000 回転/分の高速攪拌下で水 180 部を滴下して青みがあった乳白色の分散体を得た。次いで、この分散体を 20 mmHg の減圧下で蒸留し、テトラヒドロフランを留去した。かくして固形分濃度 10 wt % のポリエ

20 ステル水分散体を得た。

かくして得られたポリエステル水分散体 100 部に対し平均粒径 50 nm の架橋アクリル微粒子 10 部および界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 14 部からなる組成の水系塗液 (固形分濃度 1.8 wt %) を作成した。

#### 25 <ポリエステルフィルムの製造>

ジメチルー 2,6-ナフタレート 100 部とエチレングリコール 70 部の混合物に、トリメリット酸チタン 5 mmol % を加圧反応が可能な SUS 製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステ



ル交換反応させた後、トリメチルホスフェート 30 mmol % を添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた後、平均粒径 0.3  $\mu$ m の架橋シリコン粒子を 0.01 重量%、平均粒径 0.1  $\mu$ m のシリカ粒子を 0.3 重量% 添加した。

- その後反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温させ、0.2 mmHg
- 5 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.60、ジエチレングリコール量が 1.5 % であるポリエステル樹脂組成物 ( $T_m$ : 269℃、 $T_g$ : 121℃) を得た。

- 該ポリエチレン-2,6-ナフタレートのパelletを170℃で6時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、熔融温度 280~300℃で熔融し、平均目開き 10
- 10  $\mu$ m の高精度フィルターにてろ過し、ダイより表面仕上げ 0.3 S 程度、表面温度 60℃ の回転冷却ドラム上に押出し、厚み 650  $\mu$ m の未延伸フィルムを得た。

- このようにして得られた未延伸フィルムを 120℃ に予熱し、更に低速、高速のロール間で 15 mm 上方、下方よりそれぞれ 900℃、800℃ の表面温度の IR ヒーターにて加熱して、延伸時のフィルム表面温度を上方側 145℃、下方
- 15 側 150℃ にて 3.5 倍に延伸し、冷却した後、前記で調整した塗布液を一軸延伸フィルムの両面に dry の状態で、30 nm になる様に塗布した。次いでステンターに供給し、145℃ にて横方向に 3.7 倍に延伸した。得られた二軸配向フィルムを 230℃ の熱風で 10 秒間熱固定し、厚み 50  $\mu$ m の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 1 に示す。

- 20 さらに、得られた二軸配向ポリエステルフィルムに、下記組成の磁性塗布液を 1  $\mu$ m の厚さに塗布した。

(磁性塗布液)

- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200 重量部、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂 (UCC 製 VAGH) 30 重量部、ポリウレタン (日本ポリウレタン工業製 PP-88) 20
- 25 重量部、イソシアネート化合物 (日本ポリウレタン工業製コロネート HL) 40 重量部、カーボン (平均サイズ 0.5  $\mu$ m) 20 重量部、ジメチルシロキサン 2 重量部、トルエン 70 重量部、メチルエチルケトン 70 重量部、シクロヘキサノン 70 重量部

上記塗料を十分に混合攪拌して塗布処理に供した。

次いで、塗布面にカレンダーロール処理を施した。その後外径3.5インチのフレキシブルディスクを得た。得られたフレキシブルディスクの特性を表1に示す。

- 5 表1から明らかなようにエラー(D/O)が少なく巻取り性にも優れていた。

#### 実施例2

- 滑剤(不活性粒子)として、平均粒径0.1 $\mu$ mの球状シリカ粒子0.15重量%を添加し、塗液を塗布しない以外は実施例1に準じて、二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表1に示す。表1から明らかなようにエラー(D/O)が少なく、巻取り性にも優れていた。
- 10

#### 実施例3

- ポリエステル水分散体に添加する界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(ライオン株式会社製ライオノールL-950)14部を用いた以外は実施例1に準じてポリエステル水分散体を得た。また、ポリエステルフィルムの製造方法は、以下の方法に従った。
- 15

#### <ポリエステルフィルムの製造>

- ジメチルー2,6-ナフタレート100部とエチレングリコール70部の混合物に、トリメリット酸チタン5mmol%を加圧反応が可能なSUS製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリメチルホスフェート30mmol%を添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた後、平均粒径0.3 $\mu$ mの架橋シリコン粒子を0.01重量%、平均粒径0.1 $\mu$ mのシリカ粒子を0.3重量%添加した。
- 20

- その後反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温させ、0.2mmHg以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60、ジエチレングリコール量が1.5%であるポリエステル樹脂組成物(Tm:269℃、Tg:121℃)を得た。
- 25

該ポリエチレン-2,6-ナフタレートのペレットを170℃で6時間乾燥後、

押出機ホッパーに供給し、熔融温度280～300℃で熔融し、平均目開き10μmの高精度フィルターにてろ過し、ダイより表面仕上げ0.3S程度、表面温度60℃の回転冷却ドラム上に押出し、厚み650μmの未延伸フィルムを得た。

- このようにして得られた未延伸フィルムを120℃に予熱し、更に低速、高速
- 5 のロール間で15mm上方、下方よりそれぞれ900℃、800℃の表面温度のIRヒーターにて加熱して、延伸時のフィルム表面温度を上方側145℃、下方側150℃にて3.5倍に延伸して冷却した後、前記で調整した塗布液を一軸延伸フィルムの両面にdryの状態で、30nmになる様に塗布した。次いでセンターに供給し、145℃にて横方向に3.7倍に延伸した。この際、延伸の前
- 10 後に位置するローラーは、ローラーのフィルムと接しない側の表面を連続的に幅方向に移動する清掃装置が設けられており、清掃装置のローラーと接触する部分に位置する清掃布でローラー表面の付着物を除去した。得られた二軸配向フィルムを230℃の熱風で10秒間熱固定し、厚み50μmの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。
- 15 さらに、得られた二軸配向ポリエステルフィルムに、下記組成の磁性塗布液を1.μmの厚さに塗布した。

(磁性塗布液)

- γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200重量部、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂(UCC製VAGH) 30重量部、ポリウレタン(日本ポリウレタン工業製PP-88) 20
- 20 重量部、イソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業製コロネートHL) 40重量部、カーボン(平均サイズ0.5μm) 20重量部、ジメチルシロキサン2重量部、トルエン70重量部、メチルエチルケトン70重量部、シクロヘキサノン70重量部

上記塗料を十分に混合攪拌して塗布処理に供した。

- 25 次いで、塗布面にカレンダーロール処理を施した。その後外径3.5インチのフレキシブルディスクを得た。得られたフレキシブルディスクの特性を表2に示す。

表2から明らかなようにエラー(D/O)が少なく巻取り性にも優れていた。

## 実施例 4

滑剤（不活性粒子）として、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  の球状シリカ粒子  $0.15$  重量% を添加し、塗液を塗布しない以外は実施例 3 に準じて、二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表 2 に示す。表 2 から明らかなようにエラー（D/O）が少なく、巻取り性にも優れていた。

## 実施例 5

ポリエステル水分散体に添加する界面活性剤として、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ライオン株式会社製ライオノール L-950）14 部を用いた以外は実施例 1 に準じてポリエステル水分散体を得た。また、ポリエステルフィルムの製造方法は、以下の方法に従った。

## ＜ポリエステルフィルムの製造＞

ジメチルー 2, 6-ナフタレート 100 部とエチレングリコール 70 部の混合物に、トリメリット酸チタン  $5 \text{ mmol}$  1% を加圧反応が可能な SUS 製容器に仕込み、 $0.07 \text{ MPa}$  の加圧を行い  $140^\circ\text{C}$  から  $240^\circ\text{C}$  に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリメチルホスフェート  $30 \text{ mmol}$  1% を添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた後、平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  の架橋シリコーン粒子を  $0.01$  重量%、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  のシリカ粒子を  $0.3$  重量% 添加した。

その後反応生成物を重合容器に移し、 $290^\circ\text{C}$  まで昇温させ、 $0.2 \text{ mmHg}$  以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度  $0.60$ 、ジエチレングリコール量が  $1.5\%$  であるポリエステル樹脂組成物（ $T_m: 269^\circ\text{C}$ 、 $T_g: 121^\circ\text{C}$ ）を得た。

該ポリエチレン-2, 6-ナフタレートのペレットを  $170^\circ\text{C}$  で 6 時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、熔融温度  $280 \sim 300^\circ\text{C}$  で熔融し、平均目開き  $10 \mu\text{m}$  の高精度フィルターにてろ過し、ダイより表面仕上げ  $0.3 \text{ S}$  程度、表面温度  $60^\circ\text{C}$  の回転冷却ドラム上に押出し、厚み  $650 \mu\text{m}$  の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの両面に前記で調整した塗布液を  $\text{dry}$  の状態で、 $30 \text{ nm}$  になる様に塗布した。

このようにして得られた未延伸フィルムを150℃で縦方向に3.5倍、横方向に3.7倍同時二軸延伸し、230℃の熱風で10秒間熱固定し、厚み50 $\mu$ mの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。

- 5 さらに、得られた二軸配向ポリエステルフィルムに、下記組成の磁性塗布液を1 $\mu$ mの厚さに塗布した。

(磁性塗布液)

- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 200重量部、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂(UCC製VAGH) 30重量部、ポリウレタン(日本ポリウレタン工業製PP-88) 20  
10 重量部、イソシアネート化合物(日本ポリウレタン工業製コロネートHL) 40重量部、カーボン(平均サイズ0.5 $\mu$ m) 20重量部、ジメチルシロキサン2重量部、トルエン70重量部、メチルエチルケトン70重量部、シクロヘキサノン70重量部

上記塗料を十分に混合攪拌して塗布処理に供した。

- 15 次いで、塗布面にカレンダーロール処理を施した。その後外径3.5インチのフレキシブルディスクを得た。得られたフレキシブルディスクの特性を表2に示す。

表2から明らかなように表面傷が少ないため、エラー(D/O)が少なく、良好であった。

## 20 実施例6

- 滑剤(不活性粒子)として、平均粒径0.1 $\mu$ mの球状シリカ粒子0.15重量%を添加し、塗液を塗布しない以外は実施例5に準じて、二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表2に示す。表2から明らかなようにエラー(D/O)  
25 が少なく、巻取り性にも優れていた。

## 実施例7

滑剤(不活性粒子)として、平均粒径0.3 $\mu$ mの架橋シリコーン粒子を球状シリカ粒子に変更する以外は実施例3に準じて、二軸配向ポリエステルフィルム

およびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表2に示す。表2から明らかなようにエラー（D/O）が少なく、巻取り性にも優れていた。

#### 比較例 1

- 5 滑剤（不活性粒子）を添加しない以外は実施例1に準じて、二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表1に示す。表1から明らかなように表面性が平坦過ぎるため、巻取り性が不良であった。

#### 比較例 2

- 10 滑剤（不活性粒子）として、平均粒径0.6  $\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子0.04重量%、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ の球状シリカ粒子0.3重量%添加した以外は実施例1に準じて、二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表1に示す。表1から明らかなように表面性が粗すぎるため、エラー（D/O）が不良であった。

#### 15 比較例 3

- エステル交換触媒として酢酸マンガンを30mmol1%、重合触媒として三酸化アンチモンを40mmol1%、安定剤として亜リン酸20mmol1%を使用した以外は実施例1に準じて、二軸配向ポリエステルフィルムおよびフレキシブルディスクを得た。得られたフィルムおよびフレキシブルディスクの特性を表1に示す。表1から明らかなように微粒子の凝集による粗大突起、またフィルム削れにより、エラー（D/O）が不良であった。

#### 比較例 4

- ジメチルテレタレート100部とエチレングリコール70部の混合物に、トリメリット酸チタン5mmol1%を加圧反応が可能なSUS製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリメチルホスフェート30mmol1%を添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた後、平均粒径0.3  $\mu\text{m}$ の架橋シリコン粒子を0.01重量%、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ のシリカ粒子を0.3重量%添加した。

その後反応生成物を重合容器に移し、290℃まで昇温させ、0.2mmHg以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度0.60、ジエチレングリコール量が1.5%であるポリエステル樹脂組成物 ( $T_m$ : 258℃、 $T_g$ : 78℃)を得た。

- 5     該ポリエチレンテレフタレートのペレットを170℃で3時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、熔融温度280～300℃で熔融し、平均目開き10 $\mu$ mの高精度フィルターにてろ過し、ダイより表面仕上げ0.3S程度、表面温度60℃の回転冷却ドラム上に押出し、厚み680 $\mu$ mの未延伸フィルムを得た。

- 10    このようにして得られた未延伸フィルムを120℃に予熱し、更に低速、高速のロール間で15mm上方、下方よりそれぞれ750℃、700℃の表面温度のIRヒーターにて加熱して、延伸時のフィルム表面温度を上方側145℃、下方側150℃にて3.5倍に延伸し、冷却した後、前記で調整した塗布液を一軸延伸フィルムの片面にdryの状態、30nmになる様に塗布した。次いでステンターに供給し、145℃にて横方向に3.9倍に延伸した。得られた二軸配向フィルムを230℃の熱風で10秒間熱固定し、厚み50 $\mu$ mの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。表1から明らかなように熱収縮率が大きく、平面性が悪くなり、エラー(D/O)が不良であった。
- 15

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリマー		PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PET
不活性粒子							
第 1 成分							
種類		架橋シリコーン	球状シリカ		炭酸カルシウム	架橋シリコーン	架橋シリコーン
平均粒径	$\mu\text{m}$	0.3	0.1		0.6	0.3	0.3
含有量	wt %	0.01	0.15		0.04	0.01	0.01
第 2 成分							
種類		球状シリカ			球状シリカ	球状シリカ	球状シリカ
平均粒径	$\mu\text{m}$	0.1			0.1	0.1	0.1
含有量	wt %	0.3			0.3	0.3	0.3
中心線平均表面粗さ							
Ra (a 面)		5.5	2.5	1.5	12	5.5	5.5
Ra (d 面)		5.5	2.5	1.5	12	5.5	5.5
凝集率	%	14	14	0	14	37	14
ヤング率							
最大値	GPa	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	5.5
最小値	GPa	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	5.0
熱収縮率							
最大値	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1
最小値	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6
エラー (D/O)		○	◎	◎	×	×	×
巻取り性		◎	○	×	◎	◎	◎



表 2

	単位	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリマー		PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
不活性粒子						
第 1 成分						
種類		架橋シロ-ン	球状シロカ	架橋シロ-ン	球状シロカ	球状シロカ
平均粒径	$\mu\text{m}$	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3
含有量	wt %	0.01	0.15	0.01	0.15	0.01
第 2 成分						
種類		球状シロカ		球状シロカ		球状シロカ
平均粒径	$\mu\text{m}$	0.1		0.1		0.1
含有量	wt %	0.3		0.3		0.3
中心線平均表面粗さ						
Ra (a 面)		5.5	2.5	5.5	2.5	5.5
Ra (d 面)		5.5	2.5	5.5	2.5	5.5
凝集率	%	14	14	14	14	14
ヤング率						
最大値	GPa	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
最小値	GPa	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7

なお、表 1 および表 2 の中心線平均表面粗さ及び表面傷の欄で、(a 面)はフィルムを製膜した際に冷却ドラムに接しなかった側の面、(d 面)はフィルムを製膜した際に冷却ドラムに接した側の面であることを示す。

- 5 以上のとおり、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムはフレキシブルディスク、特に高密度磁気ディスクに有用なベースフィルムとして優れた特性を有している。

表2 (つづき)

	単位	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
熱収縮率						
最大値	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
最小値	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
表面傷						
2mm 以上						
a 面	個/m <sup>2</sup>	3	5	3	3	3
d 面	個/m <sup>2</sup>	3	5	3	3	3
0.3-1.0mm						
a 面	%	0	1	0	1	0
d 面	%	1	3	0	3	1
エラー(0/0)		○	◎	○	◎	○
巻取り性		◎	○	◎	○	◎

## 請求の範囲

1. 不活性粒子を含有するポリエステルからなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、
- (A) 面方向におけるヤング率の最小値が5 GPa以上でかつ最大値と最小値の差が1 GPa以下であり、
- (B) 30分間、105℃で加熱処理したときの熱収縮率の最大値が0.6%以下でかつ最大値と最小値の差が0.3%以下であり、
- (C) フィルムの両表面の中心線平均表面粗さ(Ra)が2~10 nmの範囲であり、そして
- (D) フィルム中において該不活性粒子の凝集率が30%以下であることを特徴とするフレキシブルディスク用二軸配向ポリエステルフィルム。
2. ポリエステルが、ポリエステルに可溶なチタン化合物を含有しかつその含有量が、ポリエステルの全繰返し単位を基準として、チタン元素量(Ti)で2~10ミリモル%の範囲にある請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
3. ポリエステルが、リン化合物と前記チタン化合物とを含有しかつそれらの含有量が、以下の式(1)を満足する請求項2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
- $$0.5 \leq P/Ti \leq 10 \quad (1)$$
- ここで、Pはホスホネート化合物のリン元素としてのモル数を、ポリエステルの全繰返し単位のモル数で割った値(ミリモル%)であり、Tiはチタン化合物のチタン元素としてのモル数を、ポリエステルの全繰返し単位で割った値(ミリモル%)である。
4. ポリエステルが、リン化合物と前記チタン化合物とを含有しかつそれらの含有量が、以下の式(2)を満足する請求項2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

$$5 \leq T i + P \leq 100 \quad (2)$$

ここで、PおよびTiの定義は前記式に同じである。

5. 前記チタン化合物がポリエステル为重縮合反応触媒である請求項2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

6. チタン化合物が下記式(I)で示されるテトラアルコキサイドである請求項2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

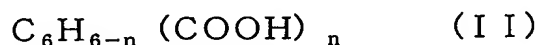


10. ここで、式(I)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を示す。

7. チタン化合物が下記式(I)で示されるテトラアルコキサイドと下記式(II)で示される芳香族多価カルボン酸との反応生成物である請求項2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。



ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を示す。



20. ここで、nは2～4の整数である。

8. リン化合物が、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびホスホネート化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項3に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

25

9. 不活性粒子は、平均粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu m$ でかつその含有量が、フィルムを構成するポリエステルの重量を基準として、 $0.1 \sim 0.5$ 重量%の範囲にある請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

10. 不活性粒子は、球状シリカ粒子または架橋有機粒子である請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
- 5 11. 架橋有機粒子がシリコーン粒子および架橋ポリスチレン粒子からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項10に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
12. 不活性粒子が平均粒径0.01~0.5  $\mu\text{m}$ の不活性粒子(A)および平均粒径0.1~1.0  $\mu\text{m}$ の不活性粒子(B)からなり、フィルムを構成するポリエステルの重量を基準として、不活性粒子(A)の含有量が0.1~0.5重量%の範囲および不活性粒子(B)の含有量が0.001~0.1重量%の範囲にある請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
- 10 13. 不活性粒子(A)および不活性粒子(B)が、それぞれ独立に球状シリカ微粒子および架橋有機粒子からなる群より選ばれる請求項12に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
- 15 14. 架橋有機粒子がシリコーン粒子および架橋ポリスチレン粒子からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項13に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
- 20 15. ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートである請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
16. ポリエステルが、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートである請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。
- 25 17. フィルムの厚みが20~80  $\mu\text{m}$ である請求項1に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

18. フィルムのいずれの表面も、中心線平均表面粗さ (Ra) が 2 ~ 7 nm でありそして長さ 2 mm 以上の傷の個数が 20 個/m<sup>2</sup> 以下である請求項 1 記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

5

19. フィルムのいずれの表面も、中心線平均表面粗さ (Ra) が 2 ~ 7 nm でありそして長さ 0.3 ~ 1.0 mm の傷の発生率が 10 % 以下である請求項 1 記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

10 20. 請求項 1 に記載の二軸配向ポリエステルフィルムならびに平均粒径 10 ~ 200 nm のコロイド粒子およびスルホン酸塩基を有する水分散性ポリエステル樹脂からなる接着性層からなり、そして接着性層が上記フィルムの両表面上に積層されているフレキシブルディスク用積層二軸配向ポリエステルフィルム。

15 21. コロイド粒子の平均粒径 (nm) と接着性層の厚み (nm) との間に下記式 (4) :

$$0.2 \leq (\text{接着性層の厚み} / \text{コロイド粒子の平均粒径}) \leq 3.0 \quad (4)$$

の関係が成立する請求項 20 に記載の積層ポリエステルフィルム。

20 22. 請求項 1 に記載の二軸配向ポリエステルフィルムおよびその両表面に積層された磁性層からなるフレキシブルディスク。

23. 請求項 20 に記載の二軸配向ポリエステルフィルムおよびその両表面に積層された磁性層からなるフレキシブルディスク。

25

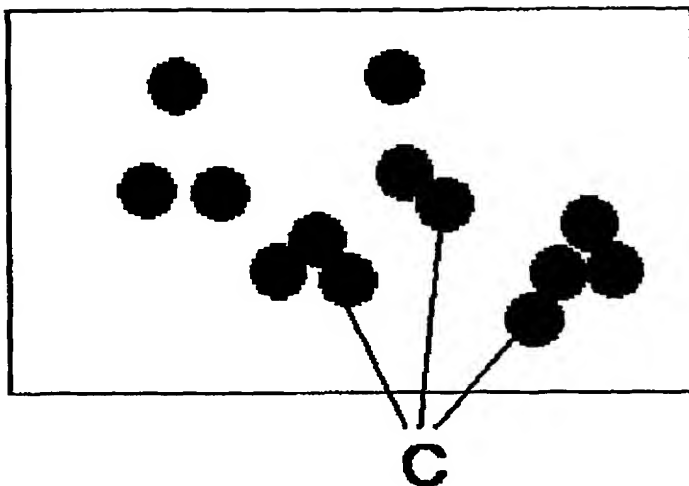
24. フレキシブルディスクの直径が 2 ~ 10 cm の範囲にある請求項 22 または 23 のいずれかに記載のフレキシブルディスク。

25. 読み出しをMRヘッドにて行う請求項22～24のいずれかのフレキシブルディスク。



1 / 1

☒ 1



BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13568

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/73, G11B5/733, C08J5/18, C08L67/00, B32B27/36,  
B29C55/12, B29C55/14, B29C55/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B5/73, G11B5/733, C08J5/18, C08L67/00, B32B27/36,  
B29C55/12, B29C55/14, B29C55/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-254510 A (Teijin Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text (Family: none)	1-25
Y	JP 2000-289105 A (Teijin Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Full text (Family: none)	1-25
Y	JP 6-80808 A (Teijin Ltd.), 22 March, 1994 (22.03.94), Full text (Family: none)	1-19, 22, 24, 25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 January, 2004 (06.01.04)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13568

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	2002-150538 A (Teijin Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), Full text (Family: none)	1-19,22,24 25
Y	JP 2000-309649 A (Teijin Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text & WO 00/26903 A1 & EP 1047048 A1 & CN 1292135 T	1-19,22,24 25
Y	JP 2001-84563 A (Teijin Ltd.), 30 March, 2001 (30.03.01), Full text & EP 1069553 A1	1-19,22,24 25
Y	JP 2002-264286 A (Teijin Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text (Family: none)	1-19,22,24 25
Y	JP 2001-344733 A (Toray Industries, Inc.), 14 December, 2001 (14.12.01), Full text (Family: none)	1-19,22,24 25
Y	JP 2001-6157 A (Teijin Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), Full text & WO 00/79524 A1 & EP 1195748 A1	1-19,22,24 25
Y	JP 10-315415 A (Teijin Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Full text (Family: none)	1-19,22,24 25
Y	JP 10-138428 A (Teijin Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Full text (Family: none)	1-19,22,24 25
Y	JP 2000-264984 A (Toray Industries, Inc.), 26 September, 2000 (26.09.00), Full text (Family: none)	1-19,22,24 25
Y	JP 2000-302892 A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 2000 (31.10.00), Full text (Family: none)	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-94877 A (Toray Industries, Inc.), 08 April, 1997 (08.04.97), Full text (Family: none)	12
Y	WO 00/21731 A (Teijin Ltd.), 20 April, 2000 (20.04.00), Full text & TW 0495431 B & EP 1060866 A1	20,21,23-25
A	JP 6-9809 A (Teijin Ltd.), 18 January, 1994 (18.01.94), Full text (Family: none)	1-25
E	JP 2003-132524 A (Teijin Dupont Film Kabushiki Kaisha), 09 May, 2003 (09.05.03), Full text (Family: none)	1-25

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G11B 5/73, G11B 5/733, C08J 5/18, C08L67/00,  
B32B27/36, B29C55/12, B29C55/14, B29C55/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G11B 5/73, G11B 5/733, C08J 5/18, C08L67/00,  
B32B27/36, B29C55/12, B29C55/14, B29C55/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-254510 A (帝人株式会社) 2002. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 25
Y	J P 2000-289105 A (帝人株式会社) 2000. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 25
Y	J P 6-80808 A (帝人株式会社) 1994. 03. 22, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 04

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩 崎 伸 二



5D

7927

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-150538 A (帝人株式会社) 2002. 05. 24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2000-309649 A (帝人株式会社) 2000. 11. 07, 全文 & WO 00/26903 A1 & EP 1047048 A1 & CN 1292135 T	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2001-84563 A (帝人株式会社) 2001. 03. 30, 全文 & EP 1069553 A1	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2002-264286 A (帝人株式会社) 2002. 09. 18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2001-344733 A (東レ株式会社) 2001. 12. 14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2001-6157 A (帝人株式会社) 2001. 01. 12, 全文 & WO 00/79524 A1 & EP 1195748 A1	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 10-315415 A (帝人株式会社) 1998. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 10-138428 A (帝人株式会社) 1998. 05. 26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2000-264984 A (東レ株式会社) 2000. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 19, 22, 24, 25
Y	JP 2000-302892 A (東レ株式会社) 2000. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1
Y	JP 9-94877 A (東レ株式会社) 1997. 04. 08, 全文 (ファミリーなし)	12
Y	WO 00/21731 A (帝人株式会社) 2000. 04. 20, 全文 & TW 0495431 B & EP 1060866 A1	20, 21, 23 - 25
A	JP 6-9809 A (帝人株式会社) 1994. 01. 18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 25
E	JP 2003-132524 A (帝人デュボンフィルム株式 会社) 2003. 05. 09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 25